

BEREIDING VAN ZWAVELZUUR VOLGENS DE CONTACT-METHODE ¹

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

In de grondslagen der chemische industrie zien wij tegenwoordig belangrijke veranderingen komen.

De energie, tot dusverre bijna uitsluitend aan den zwarten diamant, de steenkool, ontleend, begint men nu al meer en meer ook aan vallend water te onttrekken en dit brengt niet alleen verandering in de plaatsen, waar de industrie bij voorkeur kan gedijen, doch ook in de gevolgde methoden. ²

Behalve de ruime beschikking over goedkoop arbeidsvermogen, zijn voor de chemische nijverheid eerste vereischten: krachtig werkende chemische stoffen, zuren en alkaliën, en van daar de groote beteekenis van de zwavelzuur- en soda-fabriekadje voor schier alle andere chemische bedrijven. En wat nu genoemd alkali betreft, weet men dat de klassieke bereidingsmethode van LEBLANC reeds sedert een kwarteeuw een machtigen concurrent bezit in het ammoniaksoda-proces van SOLVAY. Doch in de laatste jaren is als nieuwe mededingster daarbij nog de electrolytische ontleding van keukenzout gekomen en heeft men redenen te verwachten, dat deze de oudere methoden zoo al niet geheel overvleugelen, toch ver op den achtergrond dringen zal. ³

¹ Vrij bewerkt naar R. KNIETSCH: „Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrication nach dem Contactverfahren”, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, XXXIV, 4069—4115.

² Vergelijk mijn opstel over „Electrochemische Nijverheid”, Jaarg. 1897, bldz. 65—82.

³ T. a. p. bladz. 77 en 78.

De beurt voor een nieuwe bereidingswijze was nu aan het zwavelzuur, het zuur bij uitnemendheid, dat voor de bereiding van alle andere dient en dat, in weerwil van verminderd verbruik in sommige bedrijven, (met name voor de afnemende soda-bereiding volgens LEBLANC) aanhoudend weer nieuwe toepassingen vindt, (b. v. voor de synthese van indigo en de bereiding van nieuwe organische kleurstoffen) zoodat het totale verbruik nog steeds klimmende is. De klassieke fabriek van 't engelsch zwavelzuur, (de eerste looden kamers werden 1746 te Birmingham door Dr. ROEBUCK daarvoor ingericht) door een betere te vervangen, was evenwel geen gemakkelijke taak. Uit een klein begin langzaam ontwikkeld en gestadig verbeterd, heeft deze in den loop der 19^{de} eeuw een hoogen trap van volkomenheid bereikt. Door de ontledingsproducten van een minimum salpeterzuur dwingt men een groot volume zwavelig-zuur, waterdamp en zuurstof om zich te verdichten tot het gewenschte zuur. Wel is waar is dit slapper dan gewenscht, doch door vernuftig gebruik (in Glover-toren, enz.) van warmte, die anders verloren zou gaan, is men toch reeds tot een zuur van 84 pct. gekomen, zoodat alleen de verdere concentratie, voor zooverre noodig, extra uitgaven vereischt. Dit gebrek, als men 't zoo noemen wil, dat deze methode onafscheidelijk aanleeft, is nooit geheel weg te nemen, evenmin als twee andere grieven, te weten dat de bereiding veel tijd en ruimte vraagt. Wel zal men wellicht mettertijd slagen daaraan eenigszins tegemoet te komen: door de gassen onder verhoogden druk op elkander te laten werken, ze sneller en inniger te mengen en 't gevormde reactie-product, de nevels van zwavelzuur, te dwingen zich vlugger in droppels af te scheiden, doch geheel zijn die bezwaren toch wel nooit weg te nemen.

De bereiding heeft dus, zoo al niet geheel, toch nagenoeg haar volle maat van ontwikkeling bereikt en, al mocht de hoop op slagen niet groot zijn, zoo scheen toch de tijd gekomen om vooruitgang te zoeken door de toepassing eener methode op nieuwen grondslag.

Zulk eene was sedert lang bekend, doch aan hare geschiktheid om voor de bereiding van 't zwavelzuur in 't groot te dienen geloofde bijna niemand en de weinigen, die daar naar experimenteerden, hadden weinig succes.

Het chemisch proces: $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ is exothermisch. De verbrandingswarmte van de zwavel tot trioxyde overtreft zelfs niet onaanzienlijk die tot dioxyde en toch wordt, in tegenspraak met het

trouwens even vage als onvertrouwbare beginsel van BERTHELOT¹, bij de verbranding, zelfs in overmate van zuurstof, hoofdzakelijk zwavelig-zuur gevormd en slechts weinig zwaveltrioxyde, het anhydriede van het zwavelzuur.

Door zwaveligzuur en zuurstof over verhit platinazwart te leiden, slaagde in 1831 PEREGRINE PHILLIPS, azijnzuurfabrikant te Bristol, genoemde gasen voor een aanzienlijke hoeveelheid tot trioxyde te verdichten en deze vinding, waarop hij zelfs patent nam, werd kort daarna door MAGNUS en DÜBEREINER bevestigd. Naar men weet, had de laatste zich reeds vroeger met de merkwaardige eigenschap van fijn verdeeld platina bezig gehouden om brandbare gasen met zuurstof tot ontvlaming te brengen en in 1824 de naar hem genoemde lamp geconstrueerd.

Het door PHILLIPS genomen patent leidde evenwel niet tot toepassing in 't groot en men moet zich verwonderen, dat in de volgende jaren daarvan geen sprake is. Niet alleen toch is het zwaveltrioxyde als krachtig chemisch agens van waarde, maar de fabrikaadje daarvan zou niet alleen die van 't Engelsch-, maar ook die van het dure Saksisch zwavelzuur kunnen vervangen. 't Laatste, naar men weet, door droge destillatie van ijzervitriool verkregen, eerst in Nordhausen, daarna in Boheme, is te beschouwen als pyro-zwavelzuur ($H_2 S_2 O_7$) en zou ook te bereiden zijn door zwaveltrioxyde in Engelsch zwavelzuur oplossen. Voor de verwerpen was het destijds onmisbaar ter oplossing van indigo; later werd het voorts gebezigd voor de verwerking van ozokeriet (aardwas) op paraffine, enz. en de bereiding van eosine en andere teerkleurstoffen.

Niettemin vernam men eerst omstreeks 1849 van nieuwe pogingen en wel van den Belgischen scheikundige SCHNEIDER, die zich als katalysator van een geprepareerden puijsteen bediende. Hij construeerde een toestel, die volgens zijn zeggen de looden kamers en de platinaketels overbodig zou maken en een geheelen dag in werking werd gehouden onder toezicht eener commissie. Deze formuleerde hare bevinding als volgt:

1° Men kan zwavelzuur bereiden naar de methode SCHNEIDER, zonder hulp van salpeterzuur of een salpeterzuur zout; 2° de hoe-

¹ „Elke chemische verandering, die zonder hulp van vreemde energie plaats grijpt, streeft naar de vorming van dat lichaam of dat stel van lichamen, die de meeste warmte doen vrijkomen.” Het „streven” wordt in casu beloond met de vorming van omstreeks 3 pct. $S O_2$, tegen 97 pct. (van de gebezigde zwavel) waarvan men de wil voor de daad moet nemen.

veelheid verkregen zuur komt het maximum nabij, tot dusverre in de fabrieken verkregen; 3° de commissie is niet bekend gemaakt met de manier, waarop het puimsteen in voldoende mate het vermogen erlangd heeft, om het zwaveligzuur tot vereeniging met de zuurstof der lucht te nopen en zij moet zich daarom bepalen tot de vermelding, dat volgens den uitvinder de toebereiding van den puimsteen zeer weinig kostbaar is.

SCHNEIDER heeft die nooit bekend gemaakt, doch er is reden te gelooven, dat hij, gebruik makende van PHILLIP's ontdekking, zijn puimsteen geplatineerd had door drenking met platinachloride en uitgloeien, zoodat, onder vervluchtiging van het chloor, het platina in fijn verdeelden staat moest achterblijven in den puimsteen. Uit het feit, dat hij niet geslaagd is, mag men voorts vermoeden dat er toch het een of ander aan zijn methode haperde. Zoo b. v. dat zijn puimsteen na korten tijd onbruikbaar werd en het onderhoud daarvan kostbaarder was dan hij gemeend had, of iets dergelijks.

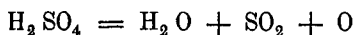
Na SCHNEIDER zou nog een aantal scheikundigen te noemen zijn, die katalytisch zwaveligzuur en zuurstof zochten te vereenigen. Doch, ofschoon sommigen hunner onze kennis der katalyse vermeerderden, slaagde geen hunner in de uitwerking eener methode, die het tegen het bekende proces in de looden kamers kon opnemen. Ja, zelfs lukte hun de bereiding van rookend zwavelzuur niet tegen den vrij hoogen prijs, waarvoor de Boheemsche fabrikant STARK zijn door distillatie verkregen vitrioololie in den handel bracht.

De eer van den weg gebaad te hebben ter verbreking van dit monopolie, komt toe aan CLEMENS WINKLER, die zijn beroemd geworden onderzoek in DINGLER's Journal bekend maakte.

Uit zijne proeven, waarvoor hem geplatineerd asbest diende, ('t eerst in 1846 door JULLION als katalysator gebezigd) kwam hij tot het besluit, dat voor de vorming van zwaveltrioxyde uit zwaveligzuur en zuurstof deze gassen het beste in de verhouding genomen worden waarin zij zich verbinden: 2 : 1. Elke afwijking daarvan, b. v. overmate van zuurstof, of tegenwoordigheid van vreemde gassen (mengsel van zwaveligzuur met dampkringslucht) gaf hem minder bevredigende uitkomsten. In 't gunstigste geval (2 vol. SO_2 tegen 1 vol. O) verkreeg hij op 100 gew. dln. zwaveldioxyde 73,3 gew. dln. zwaveltrioxyde, d. i. ruim 58 pct. der theoretisch mogelijke hoeveelheid.

Ten einde nu de twee gassen op de gemakkelijkste manier in de

vereischte verhouding te verkrijgen, kwam WINKLER op het denkbeeld Engelsch zwavelzuur door hitte te ontleden, naar de bekende vergelijking:



en 't gevormde water te verwijderen. De proef werd genomen als volgt: het zuur, ter sterkte van 66° Baumé (d.i. ongeveer 89% H_2SO_4) druppelde in een buis van smeedijzer, van buiten en van binnen met een mengsel van chamotte en waterglas overtrokken en met scherven porselein gevuld. Men verhitte in een kolenvuur tot fel gloeiens, droogde de ontwikkelende gassen door met zwavelzuur gedrenkte stukken puimsteen, liet ze dan een glazen buis doorgaan, die het geplatineerd asbest bevatte (8 $\frac{1}{2}$ pct. platina) en eindelijk uitmondten in een vat met Engelsch zwavelzuur, dat het gevormde zwaveltrioxyde opnam.

Naar men ziet vond WINKLER dus een manier om zwavelzuur (H_2SO_4) in zijn anhydriede (SO_3) om te zetten, onder afsplitsing van water. Direct is dat onmogelijk en theoretisch komen die twee stoffen als zoodanig ook niet eens in 't zwavelzuur voor. Doch hij doet het langs een omweg: deelt het molecule in drie brokstukken, waarvan hij 't eene als water afzondert en de twee andere (SO_2 en O) weer tot zwaveltrioxyde aaneenvoegt. Naar verkiezing kan men dit laatste afzonderlijk bezigen of in Engelsch zwavelzuur opvangen, waardoor dit rookend wordt en geheel het Saksisch zuur nabootst.

De verhandeling van WINKLER trok zeer de aandacht en men begreep in industriële kringen, dat hier den weg gewezen was voor een doelmatige bereiding van rookend zwavelzuur. Binnen kort werd die in een aantal fabrieken ingevoerd en werd men zoo doende onafhankelijk van het Boheemsche monopolie.

Toch was hiermede nog slechts de eerste schrede gedaan: de synthese door katalyse van het trioxyde veroorloofde wel is waar de concentratie tot rookend van het Engelsch zwavelzuur, maar bracht geen vereenvoudiging in de bereiding van het laatst.

Langzamerhand evenwel kwamen sommigen het doel iets nader. Zoo HAENISCH en SCHRÖDER, die over den katalysator onder verhoogden druk een mengsel van zwaveligzuur en lucht voerden. De samendrukking van 't gasmengsel — gelijk in hun patent gezegd wordt — waardoor de moleculen dichter bijeen werden gebracht, moest hierbij eenigszins opwegen tegen den schadelijken invloed van de verdunnende stikstof. Voorts zochten MESSEL en LUNGE een voor de

synthese van het trioxyde geschikt gasmengsel te verkrijgen door ijzerkies in een zuurstofstroom te verhitten. En ongetwijfeld zijn er nog vele andere pogingen gedaan, zonder dat die alle bekend zijn geworden. Zoo heeft WINKLER over zijn onderzoekingen in deze richting niets meer geschreven. Dat hij niettemin deze heeft voortgezet, blijkt uit een door hem te Hannover gehouden voordracht, waarin hij mededeelde, dat het in de »Muldenner Hütte» (Saksen) naar zijn aanwijzingen gelukt was om, uitgaande van de gassen der pyriet-ovens, $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$ van het daarin voorhanden zwaveligzuur in zwavelzuur om te zetten.

Ongetwijfeld was dit waar het heen moest. Zoo doende toch zou men, gelijk reeds SCHNEIDER wilde, voor de zwavelzuurbereiding de looden kamers en de platina-retorten niet langer noodig hebben en van de oude manier alleen de pyriet-ovens behouden, die het benodigde zwaveligzuur zoo goedkoop mogelijk leveren. In dien geest is het proces uitvoerig bestudeerd door Dr. RUD. KNIETSCH in de Badensche aniline- en soda-fabriek te Ludwigshafen. Na 't overwinnen van vele moeilijkheden, is hij er ten slotte in geslaagd het katalytisch proces in gezegde fabriek in exploitatie te brengen.

Hij ging bij zijn proeven van de overweging uit, dat de oven-gassen bij 't binnentreden van de looden kamers overmate van zuurstof bevatten, aangezien bij 't verlaten daarvan nog 6 volumeprocent voorhanden is. Hij meende daarom, dat, aangezien het zwaveligzuur niettemin door 't kamerproces geheel geoxydeerd werd, dit ook door contactwerking mogelijk moest zijn en het niet begrijpelijk was, hoe die overmate van zuurstof daarvoor een beletsel kon wezen. Hij begon met zuiver zwaveligzuur, door lucht zeer sterk verdund en nam spoedig tot zijn verrassing waar, in strijd met de bevinding van WINKLER, dat die overtollige lucht geen invloed had op de oxydatie, ja deze scheen zelfs vollediger te worden, naarmate de hoeveelheid zuurstof in verhouding tot het zwaveldioxyde toenam.

De proeven werden nu herhaald met gassen, direct door lange looden buizen uit den pyrietoven aangevoerd. In deze buizen bezonken de mechanische verontreinigingen, (asch, stof, enz.) doch werden de gassen nu eerst nog door eenige flesschen met zwavelzuur gezogen, alvorens zij de buizen intraden, die de contact-massa bevatte. Hiervoor werd uitsluitend fijn verdeeld platina genomen, als de eenig geschikte katalytische stof. Ook nu was de uitkomst maar

weinig minder bevredigend dan met de kunstmatige mengsels van zwaveligzuur en lucht.

Men ging er daarom toe over de katalyse in 't groot op de ovengassen toe te passen. Doch nu werd de werkzaamheid der contact-massa na eenigen tijd minder en hield eindelijk geheel op. Toch waren de gassen, met dezelfde zorgvuldigheid als in de voorloopige proeven, mechanisch gezuiverd; ja na het wasschen met zwavelzuur had men ze ten overvloede nog droge filtra met cooks en asbest laten doorgaan, zoodat de gassen technisch zoo zuiver mogelijk waren.

Hoewel het vertrouwen op slagen door dezen onverwachten tegenvaller zeer geschokt was, werden toch de laboratorium-proeven weer opgenomen, ten einde de reden op te sporen waardoor de werkzaamheid van 't platina langzaam, maar oogenschijnlijk aanhoudend, afgenomen was.

Door deze proeven kwam het verrassende feit aan het licht, dat sommige stoffen reeds in uiterst geringe hoeveelheid het katalytisch vermogen van 't platina totaal verlammen. In de eerste plaats doet arsenicum dat en vervolgens ook kwikzilver en phosphorus. Van de laatste stof bleek evenwel later, dat zij haar schadelijke werking alleen aan de verontreiniging met arsenicum te wijten heeft.

Daarentegen zijn er ook zelfstandigheden, met name antimonium, bismuth, lood, ijzer, zink en dergelijke, die uit de pyrieten stammende in sporen door de ovengassen worden meegenomen, welke geen schadelijken invloed hebben, dan alleen in zooverre als zij, in grootere hoeveelheden aangevoerd, zich op de contact-massa afzetten en de poriën daarvan verstoppent. Wat de nadeelige werking van 't arsenicum betreft, deze was zoo groot, dat 1—2 pct. in het platina reeds voldoende was om dit geheel onwerkzaam te maken.

Het bleek verder, dat het arsenicum in de ovengassen aanwezig is in de fijne, witte nevels van zwaveltrioxyde die zich niet lieten neerslaan.¹ Ten koste van verbazend veel tijd, moeite, geld en geduld, werd de eene proef na de andere genomen om dit gedaan te krijgen. In tegenspraak met het algemeen aangenomen gevoelen,

¹ Evenals zwavel, geeft ook pyriet bij de verbranding eenig trioxyde, of althans zeer sterk zwavelzuur. In de ovengassen wordt dit constant aangetroffen als witte nevel. De hoeveelheid wordt nog vermeerderd door de werking van 't ijzeroxyde (bij de verbranding der pyrieten achterblijvend) dat, gelijk WÖHLER waarnaam, aan zwavel-dioxyde in de gloei-hitte zuurstof afgeeft.

volgens welk het volkomen neerslaan van zoodanige uiterst fijne nevels, de zoogenoemde »Hüttenrauch'', onmogelijk is, slaagde KNIETSCH eindelijk toch en wel door systematisch langzaam afkoelen, filtreeren en wasschen met water of met zwavelzuur. Deze bewerkingen moeten zoolang worden voortgezet, totdat uit optisch en chemisch onderzoek blijkt, dat de gassen volkomen vrij van alle schadelijke bijmengsels zijn. Wat bijzonder de aandacht verdient en nog niet voldoende verklaard kan worden, is het verschijnsel, dat de nevels van zwavelzuur in de ovengassen veel moeilijker te verdichten zijn wanneer ze *snel*, dan wanneer ze *langzaam* afgekoeld worden. Voor 't laatste werd gebruik gemaakt van lange *ijzeren* buizen, die aan de lucht langzaam bekoelden. Naar men verwachten mocht, kon de aanraking der gassen met ijzer geen nadeelige werking hebben op het contact-proces. Want aangezien de pyrietten luchtdroog in de ovens komen, heeft het gevormd zwavelzuur altijd een sterkte van meer dan 90 pct., zoodat, gesteld dat het ijzer hierdoor werd aangetast, er slechts zwaveldioxyde in 't gasmengsel kon komen, dat daarin reeds aanwezig en voor het contact-proces noodig, onmogelijk schadelijk zijn kon.

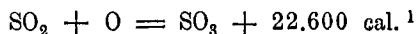
Hoewel de gassen nu, blijkens de optische proef, mechanisch volmaakt zuiver waren, ging de katalysator toch, wel uiterst langzaam, maar na weken of maanden duidelijk merkbaar, in werkzaamheid wederom achteruit. Opnieuw ging men aan 't zoeken, totdat ten slotte uit het chemisch onderzoek van het onwerkzaam geworden platina-asbest bleek, dat daarin wederom eenig arsenicum geraakt was. De eenig denkbare manier, waarop de heldere gassen een vluchtige arsenikverbinding, waarschijnlijk arseenwaterstofgas, konden opnemen, moest geweest zijn in de ijzeren buizen, gedurende de bekoeling en de afzetting van een weinig vloeibaar geworden zwavelzuur. En inderdaad, sedert dat er zorg voor gedragen werd, dat dit zwavelzuur bij de verdichting niet meer met ijzer in aanraking kon komen, bleef voortaan het platina in zijn katalyseerend vermogen onverminderd.

Hieruit is dus te vermoeden, dat geconcentreerd zwavelzuur, waarvan aangenomen wordt, dat het door de inwerking van ijzer alleen zwaveligzuur ontwikkelt, toch ook eenig waterstof doet vrijkomen. Want alleen op deze wijze is 't optreden van arseenwaterstof begrijpelijk.

Toen de bereiding door contact eindelijk op nog grooter schaal werd toegepast en wel door al de gassen uit de ovens daarvoor te bezigen, kwam er nog een stoornis in het bedrijf, door het optreden van nevelen, die met alle pogingen tot verdichting den spot dreven. Na lang zoeken werd de oorzaak gevonden in sporen van onverbrande zwavel, die ook alweer schadelijk bleken te werken door hun gehalte aan arsenicum. Een afdoend middel hiertegen werd gevonden in het inspuiten van waterdamp, 't geen ook nog het voordeel had, dat het zwavelzuur, iets minder geconcentreerd, zich sneller verdichtte, nog voordat de gassen in de ijzeren buizen kwamen en er bijgevolg geen arseenwaterstof meer gevormd werd. Bovendien hadden de looden hoofdkoelbuizen thans minder te lijden van 't zich daarin afscheidende zuur.

De op de aangeduide wijze gezuiverde gassen uit de pyriet-ovens bevatten ongeveer in volumprocenten: 7 zwaveldioxyde, 10 zuurstof en 83 stikstof. Vroeger meende men (HAENISCH en SCHRÖDER, zie bldz. 242), den nadeeligen invloed der verdunnende gassen (stikstof) te moeten compenseeren door verhoogden druk. Doch die schadelijke werking, zoo zij al bestaat, is praktisch van geen belang en men slaagde dan ook in een bijna kwantitatieve omzetting, zonder den minsten overdruk.

Voorts werd het aanvankelijk voor noodig gehouden den contacttoestel niet alleen voor afkoeling te bewaren, maar zelfs tot roodgloeiens te verhitten. Hierbij werd evenwel uit het oog verloren, dat het proces exothermisch is, zelfs veel warmte doet vrijkomen, zooals blijkt uit de formule:



Hierop afgaande kwam het waarschijnlijk voor, dat wanneer de gassen in den contacttoestel eenmaal de gunstigste temperatuur hadden, verder verhitten onnoodig zou zijn en men zelfs goed zou doen af te koelen, ter verwijdering van de vrijkomende, overtollige reactie-warmte. Werkelijk bleek uit de proefnemingen dat dit zoo was. De hoeveelheden warmte, die zonder nadeel voor het verloop onttrokken konden worden, waren zelfs zoo groot, dat men ze ten

¹ In woorden: bij de vereeniging van 64 gram zwaveldioxyde en 16 gram zuurstof tot 80 gram zwaveltrioxyde wordt chemische energie in den vorm van warmte vrijgemaakt, voldoende om 22,6 kilo ijskoud water tot 1° C. te verhitten.

nutte kon maken om de door koude gezuiverde gassen vóór te warmen. De contact-oven is daarop ingericht. Deze bestaat in hoofdzaak uit een bundel van verticale ijzeren buizen, waarin doorboorde platen, waarop in dunne lagen geplatineerd asbest is uitgebreid. Er is veel zorg voor gedragen, dat de gassen niet langs de wanden kunnen opstijgen, maar gedwongen worden uitsluitend het asbest door te gaan, dat slechts zeer geringen weerstand mag bieden. Deze moet in alle buizen gelijk zijn, zoodat de gasstroom zich gelijkmatig over alle buizen verdeelt.

KNIETSCH heeft uitvoerige proeven genomen over den invloed van de temperatuur, de stroomsnelheid en de samenstelling van 't gas op de volledigheid der omzetting.

Men denke zich allereerst een gasmengsel, waarin, behalve stikstof, de twee reageerende gassen, zwaveligzuur en zuurstof, in de verhouding 2:1 voorkomen, dus juist in die, waarin zij zich verbinden. De omzetting is dan nooit volledig, doch een maximum van 80—90 pct., al naar de stroomsterkte, heeft men bij 430° C. Niet veel anders is de uitkomst met een mengsel van 2 vol. zuiver zwavel-dioxyde en 1 vol. zuurstof.

Neemt men daarentegen, hetzij de zuurstof, hetzij het zwaveligzuur in overmate, dan kan, door invloed van de massa waarin 't eene bestanddeel optreedt, het andere geheel uit het mengsel verdwijnen, aangezien het gedwongen wordt zich met een overeenkomstig deel van het in overmate aanwezig gas tot zwaveltrioxyde te verbinden. Wil men dus zwaveligzuur in een gasmengsel totaal tot trioxyde door het contact-proces oxydeeren, dan heeft men te zorgen dat de zuurstof flink in overmate is, terwijl men zich om de stikstof niet behoeft te bekommeren.

Beschouwen wij thans het gas van de boven reeds opgegevene samenstelling (7 pct. SO_2 ; 10 pct. O; 83 pct. N), afkomstig uit de ijzerkies-ovens. Reeds als men dit door een *ledige*, gelijkmatig verhitte porseleinen buis laat stroomen, heeft bij bepaalde temperaturen eenige reactie plaats: 12 pct. SO_3 bij 400°, maximum 30 pct. bij 600° C. Doch als men nu in de tweede helft der porseleinen buis 5—10 gram geplatineerd asbest brengt, $\frac{1}{2}$ gram platina bevattend, terwijl men de eerste helft der buis, als vóórwarmer van het gas, leeg laat, dan zal het doorgaande mengsel reeds even boven de 200° C. sporen van zwavelzuur-trioxyde leveren. Met het klimmen der temperatuur

neemt de hoeveelheid daarvan snel toe, zoo zelfs, dat bij 380° — 400° de oxydatie van 't zwaveligzuur bijna een totale is. Van dan af tot aan 430° blijft dit zoo, op ongeveer 98—99 pct., om dan weer af te nemen, zij 't ook langzaam. Bij 700 — 750° wordt nog slechts 60—50 pct. geoxydeerd en bij circa 900 — 1000° houdt de vorming van zwaveltrioxyde geheel op.

Deze proeven werden met wisselende hoeveelheden platina, enz. herhaald en daaruit kon ten slotte met zekerheid worden afgeleid, dat de temperaturen beneden 200° en boven 900 — 1000° voor 't proces geheel niet in aanmerking komen en die tusschen 200 en 450° daarvoor alleen geschikt zijn. Aangezien nu platina binnen deze grenzen zijn werkzaamheid uitoefent en wel 't beste bij ongeveer 430° , is dit de hiervoor aangewezen katalysator. Tot dusverre is geen andere stof bekend, die aan dezelfde voorwaarden voldoet, bijgevolg het platina zou kunnen vervangen.

Een belangrijke vraag was nog deze:

Waarin zou men het gevormd zwaveltrioxyde doelmatig opvangen? Oppervlakkig zou men zeggen, dat dit geen vraag was die nader onderzoek behoefde, aangezien zoowel zwavelzuur als water het trioxyde gretig opnemen, onder ontwikkeling van warmte die, vooral als men 't laatste vocht neemt, zeer aanzienlijk is. De proef deed evenwel spoedig zien, dat de opslorping in water, als ook in zwavelzuur van verschillende sterkten onvolledig is: in de absorptie-toestellen verdichte zich een deel van het trioxyde tot witte nevels, die niet vervloeiden en dus verloren gingen. Het bleek eindelijk, dat er ééne nauw begrensde sterkte van het zuur bestaat en wel tusschen 97 en 98 pct., door KNIETSCH »kritische concentratie" genoemd, waarbij het zwaveltrioxyde snel en volkomen opgeslorpt wordt. Dit is juist het sterktepunt, dat het zuur niet kan overschrijden, zonder verandering te ondergaan in een groot aantal eigenschappen.

Vooreerst heeft het zwavelzuur ongeveer bij deze sterkte (H_2SO_4 met ongeveer $1\frac{1}{2}$ pct. water) het hoogste soortelijk gewicht: 1,8434 bij 15° C. Vervolgens heeft het een *eigen* kookpunt, dat bij ongeveer 330° C. ligt en dientengevolge laat het zich onveranderd overdistilleeren. Naar bekend is; kan dit bij geen andere concentratie. Want van een slapper zuur distilleert water met betrekkelijk weinig zuur over, totdat het in de retort achterblijvende de sterkte van omstreeks $98\frac{1}{3}$ pct. bereikt heeft en het steeds klimmende kookpunt op 330° C. gekomen

is. Daarentegen zal uit een zuur van hoogere concentratie zoo lang zwaveltrioxyde overdistilleeren, totdat de sterkte van 't zuur tot $98\frac{1}{3}$ pct. gedaald is.

Eindelijk zij nog vermeld, dat de electricische weerstand, die met toenemende sterkten, van slap zwavelzuur tot aan de kritische concentratie toe, slechts zeer langzaam was aangegroeid, nu plotseling zeer sterk toeneemt, om een maximum te bereiken, even vóórdat de samenstelling aan de formule $H_2 SO_4$ beantwoordt. Hiermede hangt saam, dat een zuur van die sterkte nu ook ijzer maar weinig meer aantast, wat van belang is voor de houdbaarheid der toestellen.

Het absorptie-vermogen, dat een zuur van 97—98 pct. bezit, is zelfs zoo groot, dat een sterke gasstroom slechts een enkel daarmede gevuld vat behoeft door te gaan om volledig zijn zwaveltrioxyde af te geven. Doch dan moet men zorgen, dat door geregelden aanvoer van water of verdund zuur en door afvoer van het gevormd sterk zuur, de sterkte steeds op dezelfde hoogte van 97—98 pct. blijft.

Lukt op deze wijze de bereiding van zeer sterk zwavelzuur, nagenoeg beantwoordend aan 't eerste hydraat ($H_2 SO_4$) en dat zelfs met een absorptie-toestel van gietijzer — als men tevens rookend zuur wil bereiden, moet men daaraan eenige apparaten vooraf laten gaan, waarin dan natuurlijk de gasstroom door het allengs sterker wordend zuur slechts ten deele van het zwaveltrioxyde beroofd wordt. Die toestellen moeten van smeed-, niet van gietijzer zijn. Want hoewel het laatste door rookend zwavelzuur slechts weinig wordt aangetast, wordt het, wat nog erger is, daardoor verbrijzeld. Dikwijls springt het zelfs plotseling stuk, onder luiden knal. De reden van dit opmerkelijk verschijnsel is, dat het »oleum», (z. a. KNIETSCU kortweg het rookend zwavelzuur noemt) in de poriën van 't gietijzer doordringend, door het ijzer gereduceerd wordt tot zwaveligzuur- en zwavelwaterstofgas, terwijl soms ook nog koolzuur ontstaat uit de kool van 't gietijzer. Daar de kritische temperaturen dezer drie gassen vrij laag gelegen zijn,¹ verkeeren zij in de poriën van 't ijzer in een staat van hooge spanning. Slaat men een brok van zulk gietijzer stuk, dan neemt men duidelijk den reuk van zwaveligzuur en zwavelwaterstof waar en dompelt men het in een vloeistof, dan ziet men gasontwikkeling.

In tegenstelling met gietijzer, wordt smeedijzer betrekkelijk sterk

¹ Naar men zich herinnert, kan een gas alleen *beneden* deze tot een vloeistof saamgeperst worden.

aangetast door zwak rookend zwavelzuur, totdat het gehalte aan zwaveltrioxyde ongeveer 27 pct. bedraagt. Van dan af gedraagt het zuur zich praktisch passief tegenover smeedijzer, (alsook tegenover zink) zoodat toestellen daaruit vervaardigd jaren lang dienst kunnen doen voor de fabrikaadje van »oleum» met hoog gehalte, zonder dat zij merkbaar veel te lijden hebben. KNIETSCH, die op deze waarnemingen een methode gegrond heeft ter bereiding van bijna totaal ijzervrij rookend zwavelzuur, brengt dit gedrag in verband met het electrisch geleidingsvermogen, dat, zeer gering voor H_2SO_4 , met toenemend gehalte aan SO_3 snel wast en bij een gehalte van 5 pct. een maximum bereikt, om van dan af weer even snel tot een oneindig klein minimum af te dalen.

Uit het bovenstaande zal het den lezer duidelijk geworden zijn, dat de zwavelzuur-bereiding door contact, zij het ook met opoffering van veel tijd, arbeid en kosten, ten slotte volkomen geslaagd is. En dat tevens de fabrikaadje ook praktisch loonend moet zijn kan blijken uit de volgende opgaven, die de productie in tonnen (1000 kilo) aan zwaveltrioxyde voor de »Badensche Anilin- en Soda-Fabrik» aangeeft.

1888.....	18.500 ton.
1894....	39.000 »
1899.....	89.600 »
1900.....	116.000 »

Ten slotte zij nog opgemerkt dat, zeer verschillend met het ammoniaksoda-proces, de oprichting van nieuwe fabrieken eischend, die concurreerden met de oude, volgens de methode LEBLANC, de nieuwe zwavelzuur-bereiding in de bestaande fabrieken zelve tot ontwikkeling is gekomen. Deze brengt m. a. w. een vreedzame revolutie in de bereiding van 't zuur teweeg en zelfs de looden kamers zullen vermoedelijk ook in 't vervolg nog dienst doen, zij 't dan ook op beperkter schaal. Ook het platina wordt niet afgeschaft: in plaats van de dure retorten, komen evenwel veel kleinere hoeveelheden in den vorm van geplatineerd asbest.

Alleen de alleroudste methode, die door droge distillatie van ijzervitriool, waaraan het zuur zijn oudste, nog steeds populaire benaming dankt, zal geheel in onbruik raken en alleen in de geschiedenis der chemie voortleven.